

УДК 66.02

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И РАЗМЕР ПОР ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

И. Б. Шестаков¹, Е. А. Ткаченко², Т. Ф. Богатова³

^{1,2,3} Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¹ shilyas1998@gmail.com

Аннотация. В работе рассмотрены основные факторы, влияющие на реакционную способность оксида кальция. Показано влияние типа исходного сырья на емкость поглощения углекислого газа. Изучено влияние температуры, длительности прокаливания и состава дутья на удельную поверхность и размер пор CaO. Показано влияние присутствия CO₂ на эти характеристики.

Ключевые слова: оксид кальция, удельная поверхность, размер пор, спекание

ANALYSIS OF FACTORS AFFECTING THE SPECIFIC SURFACE AND PORE SIZE OF CALCIUM OXIDE

I. B. Shestakov¹, E. A. Tkachenko², T. F. Bogatova³

^{1,2,3} Ural Federal University named after the First
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

¹ shilyas1998@gmail.com

Abstract. The main factors affecting the reactivity of calcium oxide are considered in this paper. The influence of raw material type on carbon dioxide absorption capacity is shown. The influence of temperature, sintering time and composition of blowing on specific surface and pore size of CaO is studied. It is shown that the presence of CO₂ significantly affects these characteristics.

Keywords: calcium oxide, specific surface, pore size, sintering

В отходах ряда производств присутствуют щелочноземельные металлы в составе различных соединений. Так, в золе тепловых электростанций присутствуют CaO и MgO, способные вступать во вза-

имодействие с углекислым газом в процессе карбонизации. Применение этого процесса для сокращения выбросов CO_2 рассматривается в качестве одной из перспективных технологий. Ключевым фактором является реакционная способность оксидов.

Реакционная способность материала определяется прежде всего развитостью его реакционной поверхности. Рассмотрим основные факторы, влияющие на этот параметр.

Ранее было рассмотрено влияние типа материала, из которого получают CaO [1]. Для исследования использовали несколько типов предшественников CaO : порошок карбоната кальция, нитрат кальция, гидроксид кальция, а также оптически прозрачный монокристалл карбоната кальция. Кусок монокристалла был раздроблен и просеян с получением фракции 80–100 мкм. Остальные реагенты использовали без предварительной обработки. Предшественники прокаливали в муфельной печи при заданной температуре в течение 2 ч. Для исследования текстурных характеристик и динамической емкости полученные образцы CaO размалывали до фракции 0,5–1 мм (за исключением монокристалла). Динамическую емкость определяли методом ТГА (Netzsch 449 C). Навеска образца составляла около 20 мг. Сразу после взвешивания образцы нагревали в термовесах до 800 °С со скоростью 20 град · мин⁻¹ в токе аргона, после чего температуру образцов поддерживали постоянной. В изотермическом режиме при температуре 800 °С выполняли циклы «сорбция CO_2 — регенерация» с продолжительностью каждой стадии 900 с. На стадии сорбции подавалась смесь 67 % Ar и 33 % CO_2 , на стадии регенерации — чистый аргон. Динамическая емкость C_{dyn} определялась как разность масс образца в конце стадий сорбции и регенерации, нормированная на начальную массу CaO .

Эксперименты показали, что емкость поглощения зависит от температуры прокаливания. Например, для CaO , полученного разложением гидроксида кальция и прокаленного при 1200 °С, в первом цикле емкость составила около 2 % (мас.), а для CaO , прокаленного при 900 °С — около 40 % (мас.).

Кроме того, исследовалось влияние температуры, времени спекания и концентрации CO_2 [2]. Использовался необработанный известняк (95,8 % CaCO_3), после измельчения использовали в экспериментах фракцию от 0,71 до 1 мм. CaO получали прокаливанием в азоте 1 г образца в микрореакторе от 4 до 70 мин в зависимости от температуры прокаливания (от 973 до 1173 К).

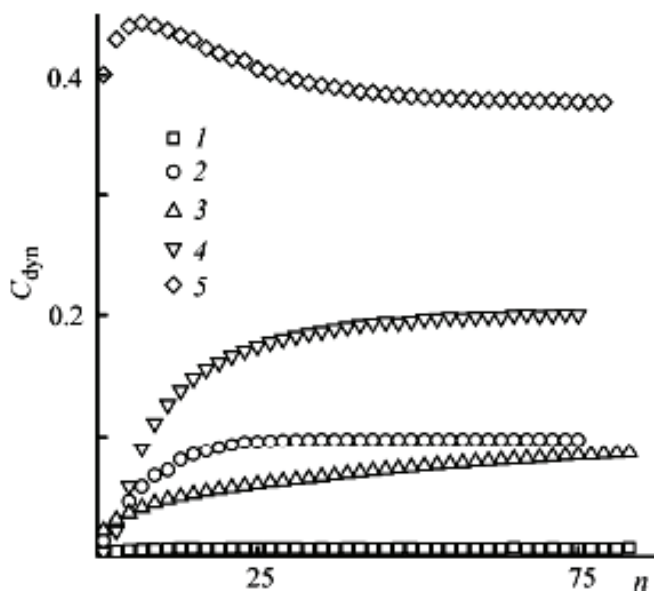


Рис. 1. Зависимость динамической емкости C_{dyn} (г $\text{CO}_2/\text{г}$) различных образцов CaO от номера цикла n в термогравиметрических экспериментах:

1 — монокристалл CaCO_3 , 1200 °C; 2 — порошок CaCO_3 , 1300 °C; 3 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1200 °C; 4 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1200 °C; 5 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 900 °C

Исследование влияния температуры при спекании в различных средах (N_2 или в присутствии CO_2) показало, что при спекании в азоте наблюдается значительное увеличение радиуса пор с увеличением времени спекания при 1123 и 1173 К, рис. 2, *а*. При более низких температурах этот эффект малозаметен. На удельную поверхность влияет спекание при всех температурах, рис. 3, *а*. В присутствии CO_2 (15 %) температура не оказывает столь заметного влияния на радиус пор и удельную поверхность в процессе спекания, рис. 2, *б*, рис. 3, *б*.

Влияние CO_2 на радиус пор и удельную поверхность в процессе спекания частиц CaO при 1073 К показано на рис. 4. Радиус пор при спекании CaO в присутствии CO_2 значительно увеличивался — примерно от 5 ($\text{CO}_2 = 5\%$) до 15 ($\text{CO}_2 = 15\%$) раз, тогда как при спекании в азоте радиус пор практически не изменялся. Удельная поверхность на первом этапе спекания быстро уменьшается — от 32,6 $\text{м}^2/\text{г}$ при $t = 0$ до 10 $\text{м}^2/\text{г}$ за 10 мин. в процессе спекания при $\text{CO}_2 = 15\%$. Аналогичное уменьшение происходит и для других концентраций CO_2 , в отличие от того, что наблюдалось при спекании в среде N_2 .

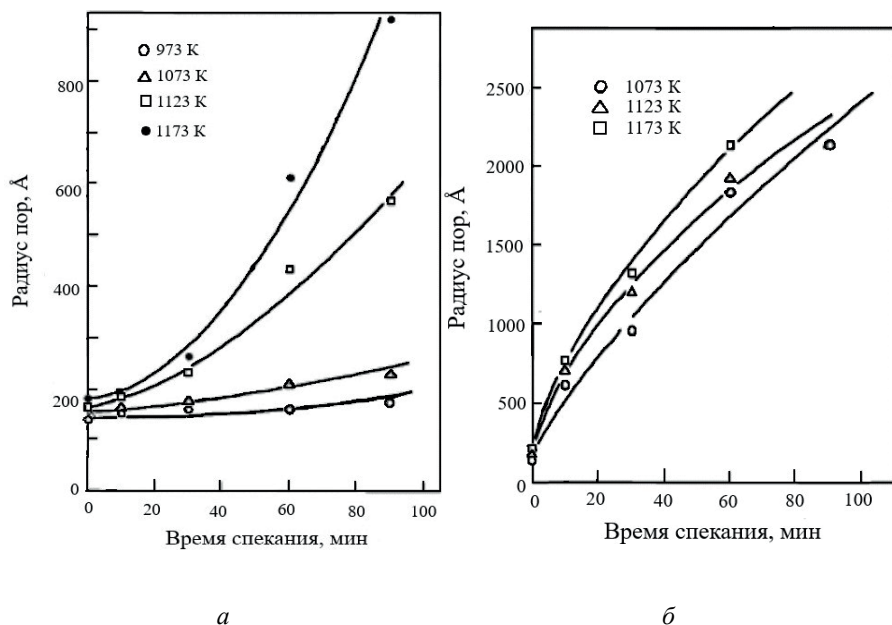


Рис. 2. Изменение радиуса пор в процессе спекания CaO при различных температурах:
а — в азоте, б — в присутствии CO₂ = 15%

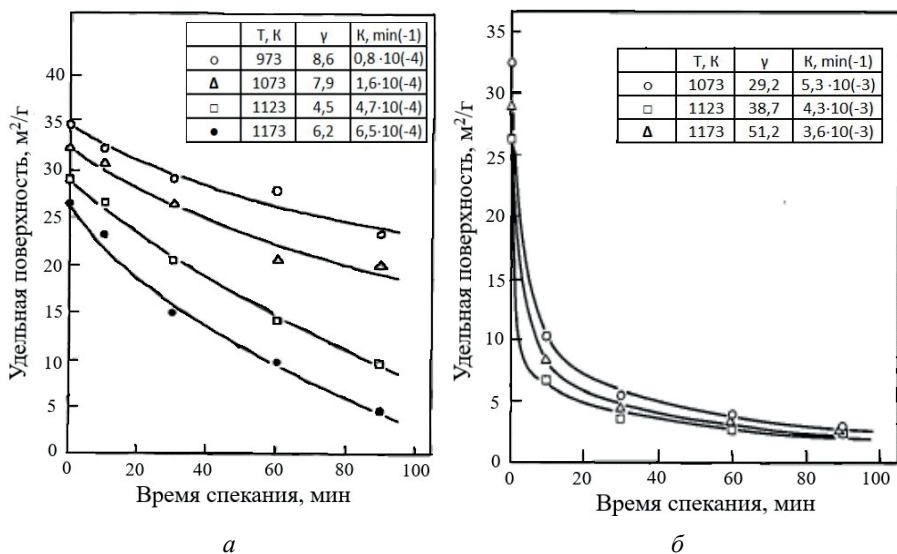


Рис. 3. Изменение удельной поверхности в процессе спекания CaO при различных температурах:
а — в азоте, б — в присутствии CO₂ = 15%

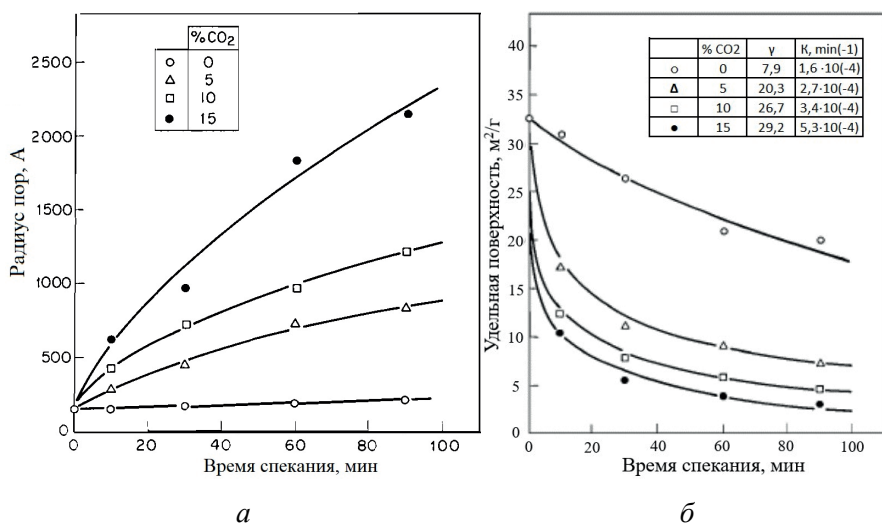


Рис. 4. Изменение радиуса пор и удельной поверхности в процессе спекания CaO при различных концентрациях CO₂ ($T = 1073$ K)

Для определения удельной поверхности с учетом времени спекания была предложена [2] следующая зависимость, выведенная с использованием модели Германа — Мунира (German — Munir):

$$S = S_0 - (S_0 - S_c) \left[1 + Kt \left(\frac{S_0}{S_0 - S_c} \right)^\gamma \right]^{1/\gamma},$$

где S_0 — удельная поверхность исходного CaO (принято $104 \text{ м}^3/\text{г}$ [3]); S_c — удельная поверхность частицы CaO в конце прокаливания; K — постоянная спекания как функция температуры; γ — параметр, значение которого зависит от типа механизма переноса между зернами в процессе спекания.

Список источников

1. Окунев А. Г., Лысиков А. И. Влияние текстуры прокаленного оксида кальция на его сорбционную емкость в циклах сорбция CO₂-регенерация // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, вып. 2. С. 177–182.
2. Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles / A. B. Fuertes [et al.] // Chemical Engineering Communications. 1991. Vol. 109, iss. 1. P. 73–88.
3. Borgwardt R. H. Sintering of nascent calcium oxide // Chemical Engineering Science. 1989. Vol. 44 (1). P. 53–60.